

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3248554 A1

21 Aktenzeichen: P 32 48 554.9
22 Anmeldetag: 29. 12. 82
43 Offenlegungstag: 14. 7. 83

51 Int. Cl. 3:
C07 C 131/00

C 07 C 143/74
C 07 C 157/09
A 01 N 35/10
A 01 N 41/06
A 01 N 47/30
A 01 N 37/18

DE 3248554 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31

29.12.81 JP P210452-81 24.02.82 JP P28443-82
26.05.82 JP P88044-82 26.05.82 JP P88045-82

71 Anmelder:

Nippon Soda Co. Ltd., Tokyo, JP

74 Vertreter:

Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Frhr. von Pechmann, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz,
R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

72 Erfinder:

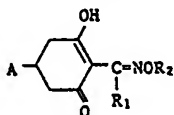
Iwataki, Isao, Minamiashigara, Kanagawa, JP;
Nakayama, Akira; Kaeriyama, Minoru; Ishikawa,
Hisao, Odawara, Kanagawa, JP; Hosaka, Hideo;
Kohara, Kenichi, Kanagawa, JP

Behördeneigentum

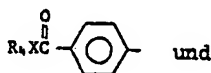
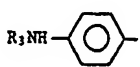
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Cyclohexenon-Derivate

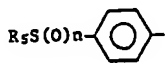
Cyclohexenon-Derivate der allgemeinen Formel



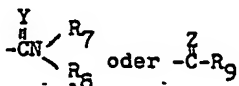
In der R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R₂
eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen eine Allyl-,
Propargyl- oder Halogenalkylgruppe ist und A ausgewählt ist aus



und



wobei R₃ die Gruppe -SO₂R₆,



bedeutet, R₄ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Phenyl- oder Halogenphenylgruppe, R₅ eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und n 0 oder 1 ist und wobei R₆ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Propenylgruppe, R₇ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₈ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Propenyl- oder Methoxygruppe, R₉ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Propenyl- oder eine durch Methyl substituierte Phenylgruppe ist und Y und Z jeweils Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, sowie Metallsalze oder quaternäre Ammoniumsalze dieser Verbindungen sind geeignet als selektive Herbizide. (32 48 554)

DE 3248554 A1

PATENTANWÄLTE
WUESTHOFF-v. PECHMANN-BEHRENS-GOETZ
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

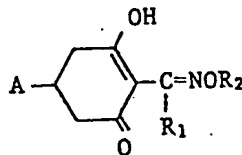
DR.-ING. FRANZ WUESTHOFF
DR. PHIL. FREDA WUESTHOFF (1927-1956)
DIPL.-ING. GERHARD PULS (1952-1971)
DIPL.-CHEM. DR. E. FREIHERR VON PECHMANN
DR.-ING. DIETER BEHRENS
DIPL.-ING.; DIPL.-WIRTSCH.-ING. RUPERT GO

1A-56 853
Anm.: Nippon Soda

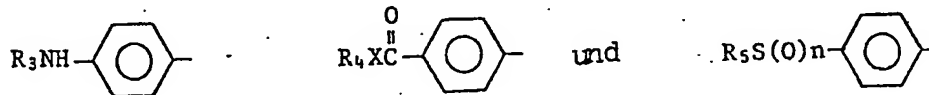
D-8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON: (089) 66 20 51
TELEGRAMM: PROTECTPATENT
TELEX: 524 070

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Cyclohexenon-Derivate der allgemeinen Formel



5 in der R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R_2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen eine Allyl- Propargyl- oder Halogenalkylgruppe ist und A ausgewählt ist aus

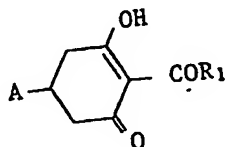


15 wobei R_3 die Gruppe $-SO_2R_6$, $-\overset{Y}{\underset{R_8}{\text{CN}}}-R_7$ oder $-\overset{Z}{\text{C}}-R_9$ bedeutet, R_4 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Phenyl- oder Halogenphenylgruppe, R_5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und n 0 oder 1 ist, und wobei R_6 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Propenylgruppe, R_7 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R_8 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Propenyl- oder Methoxygruppe, R_9 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe

mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Propenyl- oder eine durch Methyl substituierte Phenylgruppe ist und Y und Z jeweils Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, sowie Metallsalze oder quaternäre Ammoniumsalze dieser Verbindungen.

2. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel

10



15 in der A und R₁ die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt mit einer Verbindung der Formel R₂ONH₂, wobei R₂ die oben angegebene Bedeutung hat.

20 3. Herbicide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wirkstoff einer Verbindung nach Anspruch 1, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Trägern und/oder Hilfsmitteln, enthalten.

3248554

PATENTANWÄLTE
WUESTHOFF-v. PECHMANN-BEHRENS-GOETZ
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS 3

DR.-ING. FRANZ WUESTHOFF
DR. PHIL. FREDA WUESTHOFF (1927-1956)
DIPL.-ING. GERHARD PULS (1951-1971)
DIPL.-CHEM. DR. E. FREIHERR VON PECHMANN
DR.-ING. DIETER BEHRENS
DIPL.-ING.; DIPL.-WIRTSCH.-ING. P. GOETZ

Anm.: Nippon Soda Co. Ltd.
Unser Zeichen: 1A-56 853

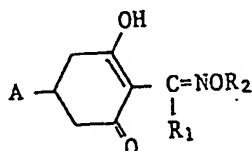
D-8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON: (089) 66 20 51
TELEGRAMM: PROTECTPATENT
TELEX: 524 070

B e s c h r e i b u n g

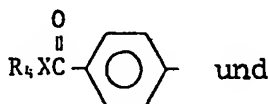
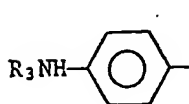
Cyclohexenon-Derivate

Die Erfindung betrifft Cyclohexenon-Derivate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als selektive Herbizide.

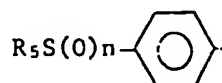
Die erfindungsgemäßen Cyclohexenon-Derivate besitzen
5 die allgemeine Formel



in der R_1 eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen,
 R_2 eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen, eine
Allyl-, Propargyl- oder Halogenalkylgruppe ist und
10 A ausgewählt ist aus den Gruppen



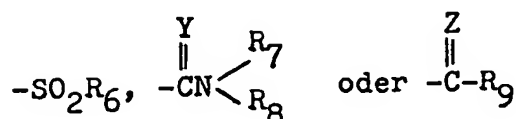
und



1A-56 853

4
- 2 -

wobei R_3 eine der folgenden Gruppen



bedeutet; R_4 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, eine Phenyl- oder Halogenphenylgruppe, R_5 eine Alkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und n 0 oder 1 ist, wobei R_6 eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder eine Propenylgruppe, R_7 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen, R_8 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, eine Propenyl- oder Methoxygruppe, R_9 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1-8 Kohlenstoffatomen, eine Halogenalkylgruppe mit 1-3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, eine Propenyl- oder durch Methyl substituierte Phenylgruppe und Y und Z Sauerstoff- oder Schwefelatome sind sowie Metallsalze oder quaternäre Ammoniumsalze der angegebenen Verbindungen.

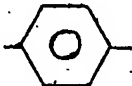
In den US-PS 3 950 420 und 4 011 256 sind einige Cyclohexenon-Derivate angegeben, die zu einer sehr guten Bekämpfung von grasartigen Unkräutern führen. Die oben erwähnten Verbindungen führen jedoch auch zu einer starken Schädigung von grasartigen Nutzpflanzen. Es wurden daher weitere Untersuchungen durchgeführt, um neue Verbindungen zu finden, die keine Phytotoxizität gegenüber grasartigen Nutzpflanzen (Monokotyledonen) besitzen. Es hat sich nun gezeigt, daß 2-[(1-Ethoxyimino)-propyl]-5-(substituiertes phenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on eine ziemlich geringe Wirkung auf Weizen ausüben. [Advances in Pesticide Science Part 2, 235 (1979)]. Sie sind relativ selektiv bei niederen Stufen von Grasun-

1A-56 853

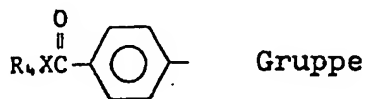
5
- 8 -

- kräutern und Weizen bei Behandlung nach dem Auflaufen. Je größer sie wachsen, um so höhere Dosen sind jedoch erforderlich. So führt die Verwendung von größeren Mengen an Wirkstoff zu einer stärkeren herbiciden Wirkung
- 5 gegenüber grasartigen Unkräutern und gleichzeitig zu einer schwereren Schädigung des Weizens. Andererseits ist bei einer Verringerung der Dosis, die zu keiner Phytotoxizität gegenüber Weizen führt, die herbicide Wirksamkeit weniger stark. So ist die optimale Dosis,
- 10 um eine gute Selektivität zu erzielen, begrenzt. Um diese Nachteile zu überwinden und wirksamere und stärker selektive Verbindungen zu entwickeln, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

- Es hat sich nun gezeigt, daß die Verbindungen der Formel I eine höhere Aktivität und/oder wesentlich höhere Selektivität gegenüber Getreide, wie Mais, Weizen, Gerste und Reis besitzen als die bekannten Verbindungen.
- 15

- D.h. die Verbindungen, die eine R_3NH  Gruppe enthalten, wobei R_3 die oben angegebene Bedeutung hat, zeigen nur eine sehr geringe Wirkung gegenüber Getreide wie Mais, Weizen, Gerste und besonders Mais und eine hohe herbicide Wirksamkeit gegenüber grasartigen Unkräutern, besonders wildem Hafer. (Flughäfer).
- 20

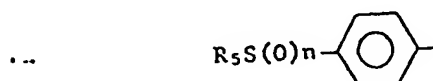
- 25 Die Verbindungen, die eine



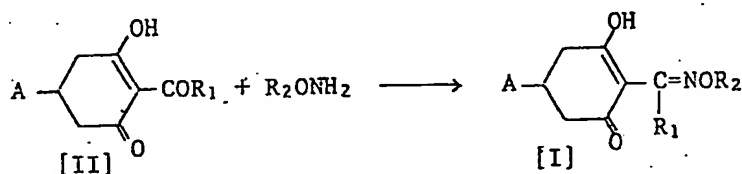
enthalten (in der R_4 und X die oben angegebene Bedeutung haben) zeigen nicht nur eine höhere Aktivität gegenüber grasartigen Unkräutern, sondern auch eine höhere

Selektivität zwischen Weizen und wildem Hafer.

Ferner ist bei Verbindungen mit der Gruppe



- in der R_5 und n die oben angegebene Bedeutung haben,
- 5 die Aktivität gegenüber Grasunkräutern wesentlich erhöht, verglichen mit den bekannten Verbindungen, die mit Methoxy oder Methylsulfonyl substituierte Phenylgruppen enthalten; obwohl beide Verbindungen nahezu gleich selektiv wirken.
- 10 Alle erfindungsgemäßen Verbindungen sind wirksam gegenüber grasartigen Unkräutern sowohl vor als auch nach dem Auflaufen. Höhere Aktivitäten können bei der Behandlung nach dem Auflaufen erwartet werden als bei der Behandlung vor dem Auflaufen.
- 15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entsprechend der folgenden Gleichung hergestellt werden:



wobei R_1 , R_2 und A die oben angegebene Bedeutung haben.

- Diese Reaktion kann in einem inerten Lösungsmittel
- 20 durchgeführt werden. Als inertes Lösungsmittel können Methanol, Ethanol, Diethylether, Benzol, Toluol und Chloroform angewandt werden.

1A-56 853

7
- 5 -

Die Reaktionstemperatur kann von -10°C bis zum Siedepunkt des Reaktionsmediums, vorzugsweise bei 10 bis 60°C , liegen und die Reaktion kann innerhalb einer halben Stunde bis zu einigen Stunden oder länger durchgeführt werden.

Nach vollständiger Reaktion wird das Lösungsmittel, soweit erforderlich, entfernt und das Reaktionsgemisch dann mit einer alkalischen Lösung extrahiert. Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und das rohe Produkt wird aus dem sauren Gemisch durch Extraktion oder Filtration isoliert.

Das Produkt ist kristallin und das rohe Produkt kann durch Umkristallisieren gereinigt werden und wenn das Produkt eine einzige Substanz ist, kann das rohe Produkt durch Destillation oder Säulenchromatographie gereinigt werden.

Eine chemische Formel für die erhaltene gereinigte Verbindung kann bestimmt werden durch Elementaranalyse, das NMR-Spektrum, Massen-Spektrum und IR-Spektrum.

Die Natrium- und Kaliumsalze können hergestellt werden durch Behandlung einer Verbindung der Formel I mit Natrium- oder Kaliumhydroxid in wässriger Lösung oder in einem organischen Lösungsmittel wie Aceton, Methanol, Ethanol oder Dimethylformamid. Die Salze können durch Filtration oder Eindampfen der erhaltenen Lösung isoliert werden.

Die Calcium-, Barium-, Mangan-, Kupfer-, Zink-, Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Silbersalze können aus dem Natrium- oder Kaliumsalz erhalten werden durch Behandlung mit dem entsprechenden anorganischen Metallsalz, z.B. mit Cal-

1A-56 853

8
- 8 -

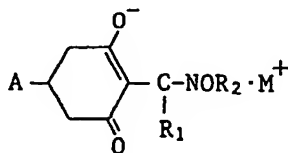
ciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Zinkchlorid,
Nickelchlorid und Kobaltnitrat.

Das Calciumsalz kann auch hergestellt werden durch Be-
handlung einer Verbindung der Formel I mit Calcium-
5 hydroxid.

Einige nach dem oben erwähnten Verfahren erhaltenen Me-
tallsalze können eine chemische Veränderung oder Zer-
setzung bei hoher Temperatur erleiden und zeigen daher
keinen klaren Schmelzpunkt. Durch Anwendung der Infra-
10 rotabsorptionsspektroskopie auf das Ausgangsmaterial
und das Reaktionsprodukt wird die Bildung des Metall-
salzes deutlich durch Übergang der Absorptionsbanden
und Veränderung der Absorptionsintensität. So zeigt das
Ausgangsmaterial der Formel I eine Absorption aufgrund
15 der Carbonylgruppe bei Wellenlängen von 1605 cm^{-1} und
 1655 cm^{-1} , während das entsprechende Metallsalz die Ab-
sorption bei längeren Wellenlängen zeigt.

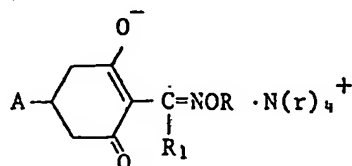
Ferner kann ein Anion wie OH gleichzeitig mit einem Me-
tallatom bei einigen der oben erwähnten Metallsalze ko-
20 ordiniert werden.

Die Struktur der Metallsalze kann durch die folgende
Formel angegeben werden:



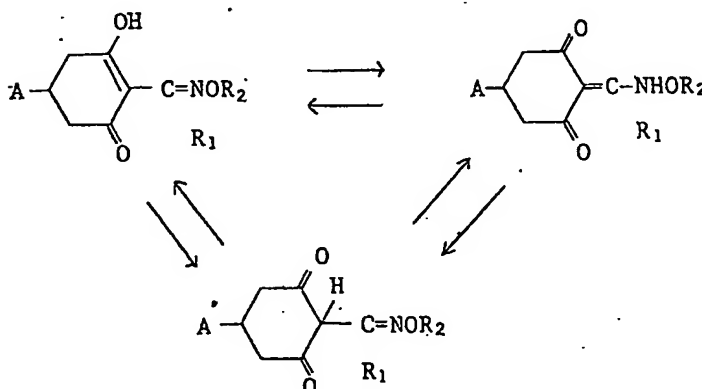
in der M^+ ein Metallion wie Na^+ , $1/2\text{ Ca}^{2+}$ oder $1/2\text{ Cu}^{2+}$
25 ist.

Erfindungsgemäße Ammoniumsalze können ebenso wie die Metallsalze angegeben werden, nämlich durch die Formel



- 5 in der $N^+(r)_4$ ein quaternäres Ammoniumion ist und r gleiche oder verschiedene Substituenten sind ausgewählt aus Alkyl und Benzyl (Aryl). Das Ammoniumsalz kann durch Umsetzung der Verbindung der Formel I mit Ammoniumhydroxid $[N(r)_4OH]$ auf die gleiche Weise hergestellt werden wie das Natriumsalz.

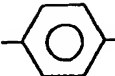
- 10 Es wird angenommen, daß die Verbindungen der Formel I in den folgenden tautomeren Formen vorliegen:

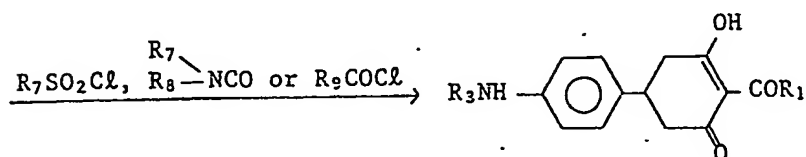
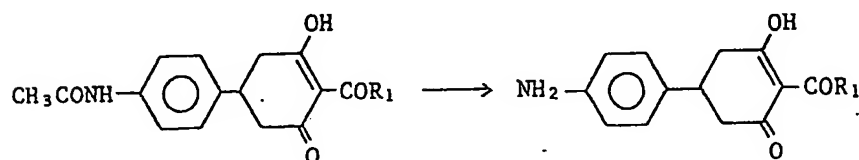
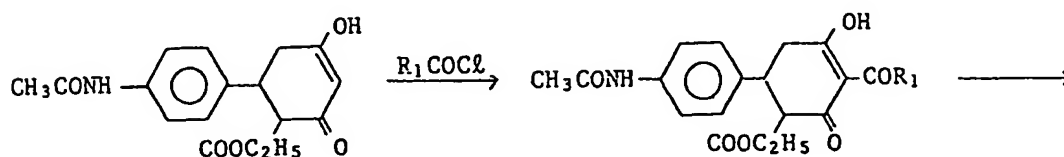
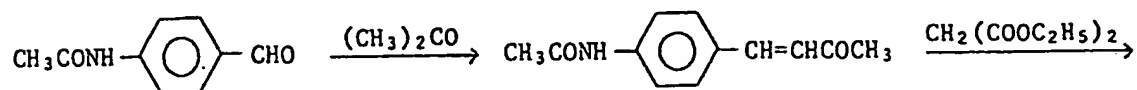


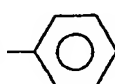
Das Ausgangsmaterial der Formel II kann hergestellt werden entsprechend der folgenden Gleichung:

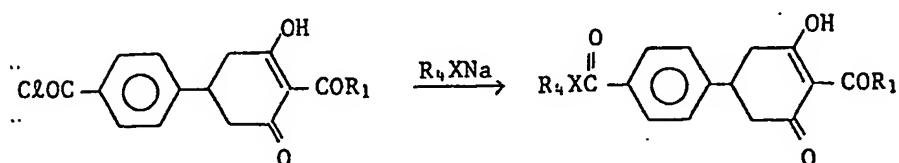
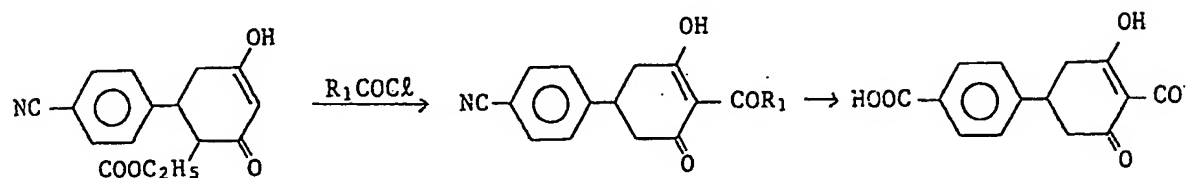
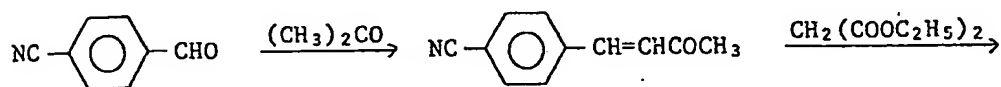
1A-56 853

10
- 8 -

(1) Wenn die Verbindungen eine R_3NH --Gruppe besitzen:



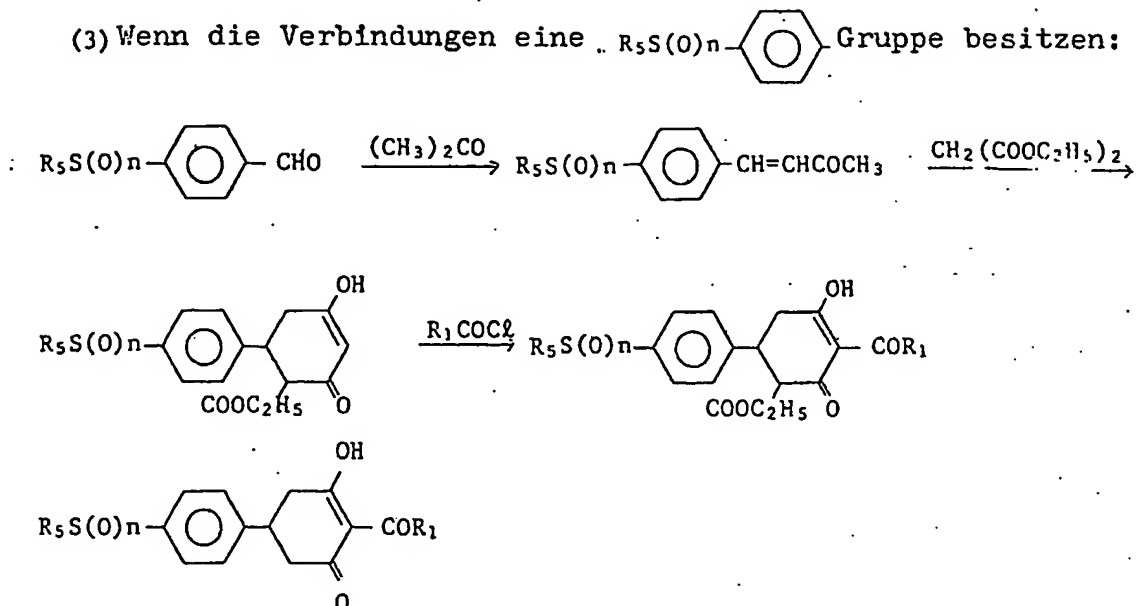
(2) Wenn die Verbindungen eine R_4XC --Gruppe besitzen:



1A-56 853

M
- 8 -

(3) Wenn die Verbindungen eine $R_5S(O)_n$ -Gruppe besitzen:



Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-(4-methansulfonamidophenyl)-2-cyclohexen-1-on:

In 10 ml Tetrahydrofuran wurden 1,5 g 3-Hydroxy-5-(4-methansulfonamidophenyl)-2-propionyl-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung wurden 0,5 g Ethoxyamin gegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten und in Eiswasser gegossen. Dann wurde das Gemisch mit Salzsäure angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen und mit 15 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 5 % Natriumhydroxid, extrahiert. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und der kristalline Niederschlag mit Chloroform extra-

1A-56 853

12
- 10 -

- hiert und die Lösung mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Sie wurde dann unter vermindertem Druck destilliert. Man erhielt 1,4 g der gewünschten Verbindung in Form von farblosen Kristallen
- 5 Fp 115-116°C.

Beispiel 2

2-[1-(Allyloxyimino)propyl]-5-(4-methansulfonamidophenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on:

- 10 In 10 ml Tetrahydrofuran wurden 1,0 g 5-(4-Methansulfonamidophenyl)-3-hydroxy-2-propionyl-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 0,5 g Allyloxyamin gegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten und dann ähnlich Beispiel 1 weiterbehandelt. Man erhielt so 0,8 g
- 15 Fp 134-135°C.

Beispiel 3

2-[1-(Methoxyimino)propyl]-5-(4-methansulfonamidophenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on:

- 20 In 10 ml Tetrahydrofuran wurden 1,2 g 3-Hydroxy-5-(4-methansulfonamidophenyl)-2-propionyl-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 0,6 g Methoxyaminhydrochlorid und 1,4 g Methanol, enthaltend 28 % Natriummethylat, gegeben. Dann wurde das Gemisch 15 h bei Raumtemperatur gehalten und ein unlöslicher Anteil abfiltriert und
- 25 das erhaltene Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das

Chloroform wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und Ethylether zugegeben. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert. Man erhielt 1,2 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle Fp 150-151°C.

5 Beispiel 4

2-[1-(3-Chlorallyloxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-(4-methansulfonamidophenyl)-2-cyclohexen-1-on:

- In 40 ml eines Gemisches aus Ethanol und Chloroform (1:1) wurden 2 g 3-Hydroxy-5-(4-methansulfonamidophenyl)-
10 2-propionyl-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 10 ml Ethanol, enthaltend 10 % 3-Chlorallyloxyamin, bei Raumtemperatur zugegeben. Das Gemisch wurde 3 h stehen-
gelassen und in Eiswasser gegossen. Das Gemisch wurde mit Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene Öl mit
15 Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt 1,5 g der gewünschten Verbindung. Sie wurde durch
Säulenchromatographie gereinigt. Man erhielt das cis-
20 trans-Gemisch in Form von blaßrosa Kristallen Fp 125-127°C.

Beispiel 5

2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-[4-(3,3-dimethylureido)phenyl]-2-cyclohexen-1-on:

- 25 In 6 ml Ethanol wurde 1,0 g 3-Hydroxy-5-[4-(3,3-dimethylureido)phenyl]-2-propionyl-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 0,5 g Ethoxyamin gegeben. Das Gemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gehalten und in Eiswasser gegossen. Dann wurde das Gemisch mit ver-

1A-56 853

14
- 12 -

dünnter Salzsäure angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen und mit 10 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 5 % Natriumhydroxid, extrahiert. Zu der alkalischen Lösung
5 wurde verdünnte Salzsäure gegeben und die ausgefallenen Kristalle mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Sulfat getrocknet. Das Chloroform wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und Ethylether zu dem Rückstand gegeben. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert. Man erhielt 0,9 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle
10 Fp 77-79°C.

Beispiel 6

15 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-5-{4-[3-(ethylthioureido)phenyl]-hydroxy-2-cyclohexen-1-on:

In 10 ml Chloroform wurden 1,4 g 5-{4-[3-(Ethylthioureido)phenyl]-3-hydroxy-2-propionyl-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 1,0 g Ethoxyamin gegeben.
20 Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten und anschließend mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Die Lösung wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt 1,4 g der gewünschten
25 Verbindung als farblose Kristalle mit einem Zersetzungspunkt von 116-118°C.

Beispiel 7

5-(4-Acetamidophenyl)-2-[1-(ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on:

1A-56 853

15
- 13 -

In 10 ml Tetrahydrofuran wurden 2,0 g 5-(4-Acetamido-phenyl)-2-propionyl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 1,0 g einer wässrigen Lösung, enthaltend 50 % Ethoxyamin, gegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten und in Eiswasser gegossen und die ausgefallenen Kristalle abfiltriert. Die Kristalle wurden in 20 ml Chloroform gelöst und die Lösung mit Wasser gewaschen und mit 15 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 5 % Natriumhydroxid, extrahiert. Zu der alkalischen Lösung wurde verdünnte Salzsäure zugegeben und die ausgefallenen Kristalle mit Chloroform extrahiert. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt 1,4 g der gewünschten Verbindung in Form von blaßgelben Kristallen.
Fp 135-136°C.

Beispiel 8

2- γ -(Ethoxyimino)propyl-5-(4-formamidophenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on:

In 25 ml Chloroform wurden 1,3 g 5-(4-Formamidophenyl)-3-hydroxy-2-propionyl-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 1,0 g Ethoxyamin und 5 ml Ethanol zugegeben. Das Gemisch wurde 3 h im Wasserbad von 40°C gehalten und die Lösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Die Lösung wurde mit 15 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 5 % Natriumhydroxid, extrahiert und zu der alkalischen Lösung verdünnte Salzsäure gegeben und die ausgefallenen Kristalle mit Chloroform extrahiert. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen und wasserfreies Magnesium und eine kleine Menge Aktivkoh-

1A-56 853

16
- 14 -

le. zugegeben. Dann wurde das Gemisch gerührt und filtriert und das Filtrat eingengt. Es wurde Ethylether zu dem Rückstand gegeben und die ausgefallenen Kristalle abfiltriert. Man erhielt 1,0 g der gewünschten Verbindung in Form farbloser Kristalle.
5 Fp 111-113,5°C.

Beispiel 9

2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-5-[4-(2-methylbenzamido)-phenyl]-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on:

- 10 In 30 ml Chloroform wurden 1,6 g 5-[4-(2-Methylbenzamido)-phenyl]-2-propionyl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 0,4 g Ethoxyamin gegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei 40°C gehalten und die Lösung mit Wasser gewaschen und überschüssiges Ethoxyamin entfernt.
15 fernt. Nach dem Trocknen wurde das Chloroform abdestilliert und Ethylether zu dem Rückstand zugegeben. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert. Man erhielt 1,0 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle Fp 139-140°C.

20 Beispiel 10

2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-5-[4-(methoxycarbonylamino)-phenyl]-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on:

- In 30 ml Chloroform wurden 1,8 g 5-[4-(Methoxycarbonylamino)phenyl]-2-propionyl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on
25 gelöst und 0,5 g Ethoxyamin zugegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei 40°C gerührt und das Chloroform enthaltene entstandene Wasser und überschüssiges Ethoxyamin wurden unter vermindertem Druck abdestilliert. Anschließend wurde zu dem Rückstand Ethylether gegeben und die

1A-56 853

17
- 13 -

ausgefallenen Kristalle abfiltriert. Man erhielt 1,2 g der gewünschten Verbindung in Form farbloser Kristalle Fp 160-161°C.

Beispiel 11

- 5 Natrium-2-[1-(ethoxyimino)propyl]-5-(4-methansulfonamidophenyl)-3-oxo-1-cyclohexenolat:

10 In 10 ml Methanol wurden 1,9 g 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-5-(4-methansulfonamidophenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der methanolischen Lösung wurden 20 ml Methanol, enthaltend 0,27 g Natriummethylat, zugegeben. Dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt 1,8 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle mit einer Zersetzungspunkt von 165-170°C.

Beispiel 12

Calcium-2-[1-(ethoxyimino)propyl]-5-(4-methansulfonamidophenyl)-3-oxo-1-cyclohexenolat:

20 In 20 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 2% Natriumhydroxid wurden 1,9 g 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-5-(4-methansulfonamidophenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on gelöst und 3 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 10 % Calciumchlorid, bei Raumtemperatur zugegeben. Das Wasser wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Ethanol gelöst und ein unlösliches Natriumchlorid abfiltriert. Das Ethanol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt 1,5 g weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 250°C oder darüber.

1A-56 853

- 16 -

Beispiel 13

Benzyltrimethylammonium-2-[1-(ethoxyimino)propyl]-5-(4-butylamidophenyl)-3-oxo-1-cyclohexenolat:

In 30 ml Methanol wurden 1,9 g 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-5-(4-butylamidophenyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 2,2 g Methanol, enthaltend 40 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid bei Raumtemperatur zugegeben. Das Methanol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt 2,7 g farblose hygroskopische Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 65-66°C.

Beispiel 14

2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-(4-methoxycarbonylphenyl)-2-cyclohexen-1-on:

In 20 ml Methanol wurden 2,5 g 3-Hydroxy-5-(4-methoxycarbonylphenyl)-2-propionyl-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 0,7 g Ethoxyamin zugegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten

und in Eiswasser gegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und aus einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Wasser umkristallisiert. Man erhielt 1,9 g der gewünschten Verbindung in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 75-76°C.

Beispiel 15

2-[1-(Ethoxyimino)butyl]-3-hydroxy-5-[4-(methylthio)carbonylphenyl]-2-cyclohexen-1-on:

1A-56 853

- 17 -
19

5 In 20 ml Tetrahydrofuran wurden 2 g 2-Butyryl-3-hydroxy-5-[4-(methylthio)carbonylphenyl]-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 0,6 g Ethoxyamin gegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde aus einem Lösungsmittelgemisch aus Benzol und Ligroin umkristallisiert. Man erhielt 1,8 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle Fp 75-77°C.

10 Beispiel 16

3-Hydroxy-5-[4-(methylthio)carbonylphenyl]-2-[1-(propargyloxyimino)butyl]-2-cyclohexen-1-on:

15 In 20 ml Tetrahydrofuran wurden 2 g 2-Butyryl-3-hydroxy-5-[4-(methylthio)carbonylphenyl]-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 0,7 g Propargyloxyamin gegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde aus einem Gemisch aus Benzol und Ligroin umkristallisiert. Man erhielt 1,6 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle
20 Fp 95-96°C.

Beispiel 17

2-[1-(Allyloxyimino)butyl]-5-[4-(ethylthio)carbonylphenyl]-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on:

25 In 20 ml Tetrahydrofuran wurden 2 g 2-Butyryl-5-[4-(ethylthio)carbonylphenyl]-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 0,8 g Allyloxyamin gegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

1A-56 853

20
- 18 -

Dann wurde der Rückstand aus einem Gemisch aus Benzol und Ligroin umkristallisiert. Man erhielt 0,8 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle
Fp 72-75°C.

5 Beispiel 18

Natrium-2-[1-(ethoxyimino)propyl]-5-(4-methoxycarbonylphenyl)-3-oxo-1-cyclohexenolat:

10 In 10,8 g Methanol, enthaltend 2,5 % Natriummethoxid, wurden 1,7 g 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-(4-methoxycarbonylphenyl)-2-cyclohexen-1-on gelöst und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 1,8 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle.

Beispiel 19

15 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-(4-methylthiophenyl)-2-cyclohexen-1-on:

20 In 20 ml Ethanol wurden 2,9 g 3-Hydroxy-5-(4-methylthiophenyl)-2-propionyl-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der Lösung 0,8 g Ethoxyamin gegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten und anschließend in Eiswasser gegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 3,1 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle
Fp 83-84°C.

25 Beispiel 20

2-[1-(Allyloxyimino)butyl]-3-hydroxy-5-(4-methylthiophenyl)-2-cyclohexen-1-on:

1A-56 853

21
- 19 -

In 20 ml Ethanol wurden 1,5 g 2-Butyryl-3-hydroxy-5-(4-methylthiophenyl)-2-cyclohexen-1-on gelöst und 0,5 g Allyloxyamin zugegeben. Das Gemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gehalten und dann in Eiswasser gegossen. Die
5 ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 1,4 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle, Fp 72-74°C.

Beispiel 21

- 10 2-[1-(Ethoxyimino)butyl]-3-hydroxy-5-(4-methylsulfinylphenyl)-2-cyclohexen-1-on:

In 20 ml Ethanol wurden 1,6 g 2-Butyryl-3-hydroxy-5-(4-methylsulfinylphenyl)-2-cyclohexen-1-on gelöst und zu der
Lösung 0,5 g Ethoxyamin gegeben. Das Gemisch wurde 15 h
15 bei Raumtemperatur gehalten und dann in Eiswasser gegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 1,3 g der gewünschten Verbindung als farblose Kristalle Fp 72-74°C.

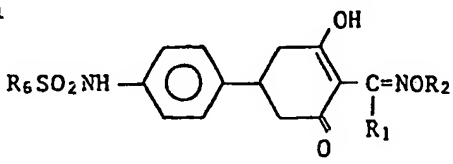
- 20 Neben den oben erwähnten Verbindungen sind einige typische Verbindungen in Tabelle 1 angegeben.

29.12.82

3248554

- 26
22


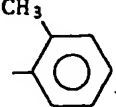
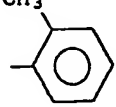
Tabelle 1

Verbin- dung Nr.	1-1			Physikalische Konstante { F.p. } °C
		R ₆	R ₁	R ₂
1	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[115-116]
2	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[119-120]
3	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[111-112]
4	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[118-119]
5	-CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[142-143]
6	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[134-135]
7	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	[150-151]
8	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[117-119]
9	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[100-101]
10	-CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[138-140]
11	-CH ₂ Cl	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[102-104]
12	-CH ₂ Cl	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[134-135]
13	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[98-100]
14	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[90- 92]
15	-CF ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[124-126]
16	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CHCl	[125-127]

Verbin- dung Nr.	<div> <div>1-2</div> <div> $\begin{array}{c} \text{R}_7 \quad \text{Y} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{N} - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) - \text{C}(\text{R}_1)(\text{NOR}_2) \\ \diagup \\ \text{R}_8 \end{array}$ </div> </div>					Physikali- sche Konstante [F.p. C]
	Y	R ₇	R ₈	R ₁	R ₂	
17	O	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[115-116]
18	S	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[116-118]
19	O	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Zers. [77- 79]
20	O	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[139-141]
21	O	-CH ₃	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[132-134]
22	O	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[131-133]
23	O	-CH ₃	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[128-131]
24	S	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[113-114]
25	S	-H	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Zers. [112-114]
26	O	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Zers. [142-144]
27	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[92- 93]
28	O	-H	-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[144-146]
29	S	-H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[108-110]
30	O	-H	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[143-144]
31	O	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[63- 64]
32	O	-CH ₃	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[80- 82]
33	S	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[140-150]
34	O	-H	-t-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Zers. [133-134]

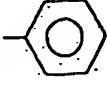
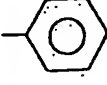
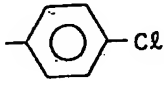
Verbin- dung Nr.	1-3				Physikalische Konstante [F.p.] °C
	Z	R ₉	R ₁	R ₂	

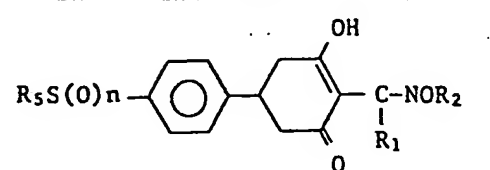
35	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[135-136]
36	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[147-149]
37	O	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[144-145]
38	O	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[159-160]
39	O	<div style="text-align: center;"> CH₃ </div>	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[139-140]
40	O	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[114-116]
41	S	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[129-132]
42	O	-CH=CH-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[153-154]
43	O	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[111-113.5]
44	O	-i-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[131-132]
45	O	-t-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[124-125]
46	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[127-129]
47	O	-H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[79-81]
48	O	-CH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[177-178]
49	O	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[130-131]
50	O	-CH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[112-114]
51	O	-H	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[116-117]
52	O	-H	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	n _D ²² 1,5988
53	O	-(CH ₂) ₇ CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[104-105]
54	O	-O(CH ₂) ₇ CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[87- 90]
55	O	-CF ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[187-188] Zers.

56	0	-CF ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[159-161]
57	0	CH_3 	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[103-105]
58	0	CH_3 	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[152-153]
59	0	CH_3 	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[130-131]
60	0	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[160-161]
61	0	-OCH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[132-133]
62	0	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[113-114]
63	0	-OCH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[149-150]
64	0	-OCH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[119-121]
65	0	-OC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	[142-143]
66	0	-OC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	[122-123]

Verbindung Nr.	<div>1-4</div> <div> </div> <div> $\cdot M^+$ </div>				Physikali- sche Konstante [F.p.] °C
	R ₃	R ₁	R ₂	M	
67	-SO ₂ CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[165-170] Zers.
68	-SO ₂ CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1/2 Ca	[250] up
69	-COC ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[183] Zers.
70	-COC ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1/2 Sn	[144-146] Zers.
71	-COC ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	<div> </div>	[65- 66]
72	-COC ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	Na	[200] up
73	-SO ₂ CH ₃	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	Na	[142-145]
74	-SO ₂ CH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	Na	hygroscopic
75	-SO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[85- 88]
76	-CON(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[180-182] Zers.
77	-CONHCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[183-185] Zers.
78	-CONHCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1/3 Fe	[147-149] Zers.
79	-CONHCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1/2 Ba	[188-189] Zers.
80	-COCH ₃	-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	Na	[163-167]
81	-CHO	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[165-170] Zers.
82	<div> </div>	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[177] Zers.
83	-COOCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[62- 65]
84	-COOC ₂ H ₅	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	Na	[170] Zers.
85	-COCF ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Na	[186-188] Zers.
86	-COCF ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	Na	[181] Zers.

Verbindung Nr.	<div>1-5</div> <div> </div>				Physikali- sche Konstante [F.p.] °C
	R ₄	X	R ₁	R ₂	
87	H	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[178-179]
88	-CH ₃	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[75- 76]
89	-CH ₃	S	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[98-100]
90	-CH ₃	S	-C ₂ H ₅	-CH ₃	[110-111]
91	-CH ₃	S	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[87- 89]
92	-CH ₃	S	-C ₃ H ₇ ⁿ	-C ₂ H ₅	[75- 77]
93	-CH ₃	S	-C ₃ H ₇ ⁿ	-CH ₂ C≡CH	[95- 96]
94	-CH ₃	S	-C ₃ H ₇ ⁿ	-CH ₂ CH=CH ₂	[81- 82]
95	-CH ₃	O	-C ₃ H ₇ ⁿ	-C ₂ H ₅	[47- 49]
96	-CH ₃	O	-C ₃ H ₇ ⁿ	-CH ₂ CH=CH ₂	[54- 56]
97	-CH ₃	O	-C ₃ H ₇ ⁿ	-CH ₂ C≡CH	[81- 83]
98	-C ₂ H ₅	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[77- 78]
99	-C ₂ H ₅	O	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	[53- 54]
100	C ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	CH ₃	[113-115]
101	C ₂ H ₅	O	C ₃ H ₇ ⁿ	C ₂ H ₅	[46- 48]
102	C ₂ H ₅	O	C ₃ H ₇ ⁿ	CH ₂ CH=CH ₂	[54- 56]
103	C ₂ H ₅	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[88- 90]
104	C ₂ H ₅	S	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	[58- 60]
105	C ₂ H ₅	S	C ₂ H ₅	CH ₃	[109-110]
106	C ₂ H ₅	S	C ₃ H ₇ ⁿ	C ₂ H ₅	[60- 61]
107	C ₂ H ₅	S	C ₃ H ₇ ⁿ	CH ₂ CH=CH ₂	[72- 75]
108	CH(CH ₃) ₂	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[65- 67]
109	-CH(CH ₃) ₂	S	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	[69- 71]

110	$-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{n}}$	S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[78- 80]
111	$-\text{C}_4\text{H}_9^{\text{n}}$	O	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[61- 62]
112	$-\text{C}_4\text{H}_9^{\text{n}}$	S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[61- 62]
113	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[45- 46]
114		O	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[112-114]
115		S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[127-128]
116		S	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	[132-134]
117	H	O	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	2Na-Salz [230-233]
118	$-\text{CH}_3$	O	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Zers. Na-Salz [200] up

Verbin- dung Nr.	1-6				Physikalische Konstante [F.p.] °C
	R_5	n	R_1	R_2	
					
119	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[83-84]
120	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	n_D^{20} 1,6026
121	-CH ₃	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[107-109]
122	-CH ₃	1	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	n_D^{23} 1,5900
123	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	[82-85]
124	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	[72-74]
125	-CH ₃	1	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	[72-74]
126	-CH ₃	1	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	n_D^{22} 1,5862
127	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ (Na-Salz)	
128	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCl	n_D^{24} 1,5998
129	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CHCl	n_D^{24} 1,5972
130	-CH ₃	0	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CHCl (trans-Form)	[57-59]
131	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	[80-81]
132	-CH ₃	0	C ₃ H ₇	CH ₃	[60-61]
133	-C ₂ H ₅	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[77-78]
134	-C ₂ H ₅	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[89-90]
135	-C ₃ H ₇	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[63-64]

- Wie oben erwähnt, besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine überlegene herbicide Wirksamkeit. Die Verbindungen können direkt als Vorauflaufbehandlung auf den Boden oder als Nachauflaufbehandlung auf die Blätter der Pflanzen aufgebracht werden oder sie können innig mit dem Boden vermischt werden. Die bevorzugte Behandlung ist eine Nachauflaufbehandlung und die Verbindungen können auf den Boden oder auf die Pflanzen in Mengen von 5 g oder darüber pro 10 Ar aufgebracht werden.
- 10 Ein herbicides Mittel, das eine erfindungsgemäße Verbindung als Wirkstoff enthält, kann hergestellt werden durch Vermischen mit geeigneten Trägern in einer Form, wie sie allgemein für landwirtschaftliche Zwecke angewandt wird, z.B. als benetzbares Pulver, wasserlösliches Pulver, 15 emulgierbares und fließfähiges Konzentrat. Als feste Träger kommen Talkum, Kieselsäure, Bentonit, Ton, Diatomeenerde oder ähnliches in Frage. Als flüssige Träger können Wasser, Alkohol, Benzol, Xylol, Kerosin, Mineralöl, Cyclohexan, Cyclohexanon, Dimethylformamid o.ä. verwendet werden. Ein oberflächenaktives Mittel kann, wenn dies erforderlich ist, zugesetzt werden, um eine homogene und stabile Zubereitung zu erhalten. Die Verbindungen können auch im Gemisch mit anderen Chemikalien, die in Landwirtschaft und Gartenbau angewandt werden und die 25 mit den erfindungsgemäßen Verbindungen verträglich sind, vermischt werden. Solche Substanzen können z.B. übliche Fungicide, Insekticide, Acaricide, Herbicide und Pflanzenwachstumsregulatoren sein. Insbesondere kann durch Vermischen mit anderen Herbiciden die erforderliche 30 Menge ^{oder der Arbeitsaufwand} verringert werden und darüberhinaus ist eine höhere Wirkung oder synergistische Wirkung der beiden Substanzen zu erwarten.

Zum Vermischen der Verbindung mit bekannten Herbiciden wird die Verwendung von Triazinderivaten wie Simazin, Atrazin und Terbutryn, Harnstoffderivaten wie Ipuron und Tribunyl, heterocyclischen Verbindungen wie Benta-
5 zon, Phenoxyalkancarbonsäurederivaten wie 2,4-D und MCPP, Benzonitrilderivaten wie Ioxynil und Sulfon-
amidderivaten wie Chlorsulfuron, empfohlen.

Die Konzentration an Wirkstoff in einem herbiciden Mit-
tel kann je nach der Art der Zubereitung variieren und
10 die Konzentration liegt z.B. im Bereich von 5 bis 80
Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% bei benetzbaren
Pulvern; 70 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 90
Gew.-% bei wasserlöslichen Pulvern; 5 bis 70 Gew.-%,
vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% bei emulgierbaren Konzen-
15 traten und 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50
Gew.-% bei fließfähigen Mitteln.

Ein benetzbares Pulver, ein wasserlösliches Pulver oder
ein emulgierbares Konzentrat, das so hergestellt worden
ist, kann mit Wasser auf eine spezielle Konzentration
20 verdünnt und als flüssige Suspension oder Emulsion zur
Behandlung von Böden oder Pflanzen verwendet werden.
Ferner kann ein fließfähiges Produkt direkt zur Behand-
lung von Böden oder Pflanzen verwendet werden oder es
kann mit Wasser auf eine spezielle Konzentration ver-
25 dünnt und als flüssige Suspension zur Behandlung von
Böden oder Pflanzen (Blattwerk) verwendet werden.

Beispiele für herbicide Mittel sind im folgenden ange-
geben:

Beispiel 22 Benetzbares Pulver

		Gew.-Teile
	Verbindung Nr. 1	50
	Kieselsäure	12
5	Diatomeenerde	30
	Natriumalkylsulfat	8

Diese Substanzen werden homogen miteinander vermischt und zu einem benetzbaren Pulver, enthaltend 50 % Wirkstoff, vermahlen. Bei der Anwendung wird dieses Gemisch auf die gewünschte Konzentration mit Wasser verdünnt und als Suspension versprüht.

Beispiel 23 Wasserlösliches Pulver

		Gew.-Teile
	Verbindung Nr. 118	90
15	Dialkylsulfosuccinat	10

Die Substanzen werden homogen vermischt und unter Bildung eines wasserlöslichen Pulvers, enthaltend 90 % Wirkstoff, vermahlen.

Beispiel 24 Emulgierbares Konzentrat

		Gew.-Teile
20	Verbindung Nr. 120	20
	Xylol	40
	Dimethylformamid	30
	Polyoxyethylenphenylether	10

Diese Substanzen werden vermischt und unter Bildung eines emulgierbaren Konzentrats, enthaltend 20 % Wirkstoff, gelöst. Bei der Anwendung wird das Mittel mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt und
5 als Emulsion versprüht.

Beispiel 25 Fließfähiges Mittel

Gew.-Teile

	Verbindung Nr. 82	30
	Sun Spray-7N (Handelsprodukt	
10	der Sun Oil Co., Ltd.)	60
	Polyoxyethylenalkylether	5
	Sorbitanalkylat	5

Diese Substanzen werden unter Bildung eines fließfähigen Produktes, enthaltend 30 % Wirkstoff, homogen vermischt.
15

Die herbicide Wirksamkeit der Verbindungen wird durch die folgenden Versuche gezeigt:

Versuch 1

Setzlinge von wildem Hafer und Mais wurden jeweils in
20 Töpfe mit einer Oberfläche von 100 cm² gesetzt und im Gewächshaus gehalten. Als die Pflanzen bis auf 2 bis 2,5 bzw. 2 bis 3 Blätter gewachsen waren, wurden
wässrige Suspensionen, die erhalten worden waren, durch Verdünnen eines emulgierbaren Konzentrats mit
25 Wasser auf eine Konzentration von 400 und 200 ppm Wirkstoff auf die Testpflanzen in einer Menge von

1A-56 853

100 l/10 Ar aufgesprüht und die Töpfe weiter im Gewächshaus gehalten. 28 Tage nach dem Besprühen wurde der Grad der Schädigung jeder Pflanze beobachtet und entsprechend einer 0 bis 10-Skala bewertet.

5

Grad der Schädigung

	0	:	0 %
	2	:	20 - 29 %
	4	:	40 - 49 %
	6	:	60 - 69 %
10	8	:	80 - 89 %
	10	:	100 %

Die Werte 1, 3, 5, 7 und 9 liegen jeweils zwischen 0 und 2, 2 und 4, 4 und 6, 6 und 8 bzw. 8 und 10.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Verbindung Nr.	Aufbringmenge (g/10 Ar)	Grad der Schädigung	
		wilder Hafer	Mais
1	40	10	2
	20	10	1
2	40	10	2
	20	10	1
3	40	10	3
	20	10	1
4	40	10	3
	20	10	1
5	40	10	2
	20	10	0
6	40	10	3
	20	10	1
7	40	9	4
	20	8	1
8	40	10	4
	20	10	2
9	40	10	4
	20	10	1
10	40	10	4
	20	8	0
11	40	10	4
	20	8	0
12	40	10	3
	20	7	1
13	40	10	4
	20	9	2
14	40	10	4
	20	8	2

201002

3248554

36

15	40	10	3
	20	9	1
17	40	10	1
	20	5	0
18	40	9	0
	20	6	0
19	40	10	2
	20	9	0
20	40	9	1
	20	7	0
21	40	10	3
	20	7	1
22	40	10	3
	20	6	0
23	40	10	1
	20	9	0
24	40	9	1
	20	8	1
25	40	8	2
	20	7	0
26	40	10	4
	20	10	1
27	40	10	3
	20	8	0
28	40	10	2
	20	9	1
30	40	10	0
	20	7	0
31	40	9	4
	20	7	3
32	40	10	3
	20	7	2

34	40	10	2
	20	6	0
35	40	9	1
	20	4	0
36	40	10	2
	20	6	0
37	40	9	1
	20	4	0
38	40	10	5
	20	8	2
39	40	10	4
	20	8	1
40	40	8	2
	20	7	0
41	40	9	3
	20	7	1
42	40	9	1
	20	7	0
43	40	9	3
	20	7	1
44	40	10	2
	20	9	0
45	40	10	3
	20	9	0
46	40	10	4
	20	10	3
47	40	10	3
	20	7	1
49	40	9	5
	20	8	2
50	40	10	4
	20	9	1

2000
38

3248554

51	40	10	3
	20	7	0
52	40	9	1
	20	7	0
60	40	10	2
	20	8	1
62	40	9	4
	20	9	3
63	40	10	3
	20	9	2
64	40	10	2
	20	8	1
65	40	9	3
	20	9	0
67	40	10	2
	20	10	1
68	40	10	2
	20	10	1
69	40	9	1
	20	7	0
70	40	9	0
	20	6	0
71	40	9	1
	20	6	0
72	40	8	1
	20	6	0
73	40	10	3
	20	10	2
74	40	10	4
	20	10	1
75	40	10	4
	20	10	2

37
39

76	40	10	3
	20	10	2
77	40	10	2
	20	8	1
78	40	10	3
	20	9	1
79	40	9	1
	20	7	0
80	40	10	4
	20	9	1
81	40	9	3
	20	7	0
82	40	10	4
	20	8	2
83	40	10	3
	20	8	0
84	40	10	2
	20	8	0
Vergleichs- verbindung A	40	9	10
	20	7	7
Vergleichs- verbindung B	40	10	10
	20	8	7

Vergleichs-
verbindungen

A: 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-phenyl-2-cyclohexen-1-on

B: 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-2-cyclohexen-1-on

Versuch 2

Setzlinge von wildem Hafer und Weizen wurden jeweils in Töpfe mit einer Oberfläche von 100 cm^2 gesetzt und
 5 im Gewächshaus gehalten. Als die Pflanzen jeweils auf 2 bis 3 Blätter gewachsen waren, wurden wässrige Suspensionen, die erhalten worden waren, durch Verdünnen eines emulgierbaren Konzentrats mit Wasser auf eine
 10 Konzentration von 400 bzw. 200 ppm Wirkstoff auf die Pflanzen in einer Menge von 100 l/10 Ar aufgesprüht und die Töpfe weiter im Gewächshaus gehalten. 28 Tage nach dem Besprühen wurde der Grad der Schädigung jeder Pflanze entsprechend der bei Versuch⁴ angegebenen Skala bewertet.

15

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Verbindung Nr.	Aufbringmenge (g/10 Ar)	Grad der Schädigung	
		wilder Hafer	Weizen
87	40	10	0
	20	5	0
88	40	10	0
	20	8	0
89	40	10	1
	20	10	0
91	40	9	0
	20	6	0
92	40	10	0
	20	10	0
93	40	9	0
	20	5	0
94	40	10	2
	20	10	0

95	40	10	0
	20	8	0
96	40	10	0
	20	10	0
97	40	9	0
	20	3	0
98	40	10	0
	20	7	0
99	40	10	1
	20	5	0
101	40	10	0
	20	10	0
102	40	10	1
	20	10	0
103	40	10	0
	20	7	0
104	40	10	2
	20	10	0
106	40	10	0
	20	10	0
107	40	10	1
	20	10	0
108	40	10	0
	20	10	0
109	40	9	0
	20	6	0
110	40	10	0
	20	7	0
111	40	9	0
	20	7	0
112	40	5	0
	20	4	0

114	40	8	0
	20	6	0
117	40	10	0
	20	4	0
118	40	10	0
	20	8	0
Vergleichs- verbindung C	40	10	4
	20	6	0
Vergleichs- verbindung A	40	9	5
	20	4	3

Vergleichs-
verbindungen C: 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-(4-methyl-
phenyl)-2-cyclohexen-1-on

A: Wie in Versuch 1.

Versuch 3

Setzlinge von wildem Hafer und Weizen wurden jeweils in
Töpfe mit einer Oberfläche von 100 cm² gepflanzt und im
5 Gewächshaus gehalten. Nachdem die Pflanzen auf 3 bis 4
Blätter gewachsen waren, wurden wässrige Suspensionen, die
hergestellt worden waren, durch Verdünnen eines emulgier-
baren Konzentrats mit Wasser auf eine Konzentration von
400 bzw. 200 ppm Wirkstoff auf die Testpflanzen in einer
10 Menge von 100 l/10 Ar aufgesprüht. Die Töpfe wurden weiter
im Gewächshaus gehalten. 28 Tage nach dem Besprühen wurde
der Grad der Schädigung jeder Pflanze beobachtet und nach
der bei Versuch 1 angegebenen Skala bewertet.

15 Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

43

Tabelle 4

Verbindung Nr.	Aufbringmenge (g/10 Ar)	Grad der Schädigung	
		wilder Hafer	Weizen
119	40	10	5
	20	10	2
120	40	10	4
	20	10	2
121	40	10	3
	20	10	1
122	40	10	4
	20	10	1
123	40	10	3
	20	10	2
124	40	10	6
	20	10	4
125	40	10	3
	20	10	1
126	40	10	5
	20	10	4
127	40	10	5
	20	10	2
131	40	10	3
	20	10	1
132	40	10	3
	20	10	2
133	40	10	4
	20	10	3
134	40	10	5
	20	10	2
135	40	10	3
	20	10	1

29.10.80
44

3248554

Vergleichs- verbindung D	40	10	9
	20	8	5
Vergleichs- verbindung B	40	9	3
	20	6	1
Vergleichs- verbindung C	40	9	2
	20	5	0

Vergleichs-
verbindungen

D: 2-[1-(~~E~~thoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-(4-methan -
sulfonylphenyl)-2-cyclohexen-1-on

B: Wie in Versuch 1.

c: Wie in Versuch 2.

Versuch 4

Setzlinge von wildem Hafer, Fingerkraut, Weizen und Gerste
wurden jeweils in Töpfe mit einer Oberfläche von 100 cm² ge-
5 pflanzt und im Gewächshaus gehalten. Als der wilde Hafer
und das Fingerkraut bis zur Bestockung (20 bis 30 cm Länge)
gewachsen waren und der Weizen und die Gerste auf 30 bis 35 cm
gewachsen waren, wurden wässrige Suspensionen, die hergestellt
worden waren, durch Verdünnen eines benetzbaren Pulvers mit
10 Wasser auf eine Konzentration von 750, 500, 250 bzw. 125 ppm
Wirkstoff, auf die Testpflanzen in einer Menge 100 l/10 Ar
aufgesprüht und die Töpfe weiter im Gewächshaus gehalten.
28 Tage nach dem Aufsprühen wurde der Grad der Schädigung
jeder Pflanze, entsprechend der bei Versuch 1 beschriebenen
15 Skala, bewertet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

Verbindung Nr.	Aufbringmenge (g/10 Ar)	Grad der Schädigung			
		wilder Ha- fer	Finger- kraut	Weizen	Gerste
119	75	10	10	5	5
	50	10	10	2	3
	25	10	10	1	1
	12,5	9	7	0	0
121	75	10	10	4	5
	50	10	10	3	2
	25	10	10	1	2
	12,5	6	4	0	0
123	75	10	10	5	4
	50	10	10	3	2
	25	10	10	2	1
	12,5	6	5	0	0
Vergleichs- verbindung C	75	10	8	3	4
	50	9	6	3	3
	25	5	4	1	1
	12,5	4	1	0	0

Vergleichsverbindung C: Wie in Versuch 2.